



**Europäisches
Patentamt**

**European
Patent Office**

**Office européen
des brevets**

REC'D 23 NOV 2004

WIPO

PCT

Bescheinigung

Certificate

Attestation

Die angehefteten Unterlagen stimmen mit der ursprünglich eingereichten Fassung der auf dem nächsten Blatt bezeichneten europäischen Patentanmeldung überein.

The attached documents are exact copies of the European patent application described on the following page, as originally filed.

Les documents fixés à cette attestation sont conformes à la version initialement déposée de la demande de brevet européen spécifiée à la page suivante.

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

03021349.0

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Der Präsident des Europäischen Patentamts;
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets
p.o.

R C van Dijk



Anmeldung Nr:
Application no.: 03021349.0
Demande no:

Anmeldetag:
Date of filing: 20.09.03
Date de dépôt:

Anmelder/Applicant(s)/Demandeur(s):

Umicore AG & Co. KG
Rodenbacher Chaussee 4
63457 Hanau-Wolfgang
ALLEMAGNE

Bezeichnung der Erfindung/Title of the invention/Titre de l'invention:
(Falls die Bezeichnung der Erfindung nicht angegeben ist, siehe Beschreibung.
If no title is shown please refer to the description.
Si aucun titre n'est indiqué se référer à la description.)

Katalysatorbeschichtete Membran mit integriertem Dichtungsmaterial sowie daraus
hergestellte Membran-Elektroden-Einheit

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed / Priorité(s)
revendiquée(s)
Staat/Tag/Aktenzeichen/State/Date/File no./Pays/Date/Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation/International Patent Classification/
Classification internationale des brevets:

H01M8/10

Am Anmeldetag benannte Vertragstaaten/Contracting states designated at date of
filing/Etats contractants désignées lors du dépôt:

AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IT LU MC NL
PT RO SE SI SK TR LI

Katalysatorbeschichtete Membran mit integriertem Dichtungsmaterial sowie daraus hergestellte Membran-Elektroden-Einheit

Beschreibung

- Die Erfindung betrifft das Gebiet der Elektrochemie und beschreibt eine katalysatorbeschichtete Membran sowie eine daraus hergestellte Membran-Elektroden-Einheit für elektrochemische Vorrichtungen, wie beispielsweise Brennstoffzellen, Elektrolyseure oder elektrochemische Sensoren. Desweiteren wird ein Verfahren zur Herstellung der katalysatorbeschichteten Membranen und Membran-Elektroden-Einheiten angegeben sowie deren Verwendung beschrieben.
- 10 Brennstoffzellen wandeln einen Brennstoff und ein Oxidationsmittel örtlich voneinander getrennt an zwei Elektroden in Strom, Wärme und Wasser um. Als Brennstoff kann Wasserstoff oder ein wasserstoffreiches Gas, als Oxidationsmittel Sauerstoff oder Luft dienen. Der Vorgang der Energieumwandlung in der Brennstoffzelle zeichnet sich durch einen besonders hohen Wirkungsgrad aus. Aus diesem Grunde gewinnen Brennstoffzellen für mobile, stationäre und portable Anwendungen zunehmend an Bedeutung.
- 15 Insbesondere die Membran-Brennstoffzellen (PEMFC, DMFC etc.) eignen sich aufgrund ihrer kompakten Bauweise, ihrer Leistungsdichte sowie ihres hohen Wirkungsgrades für den Einsatz in den verschiedensten Bereichen.
- 20 Unter einem Brennstoffzellenstapel wird eine stapelweise Anordnung („Stack“) von Brennstoffzelleneinheiten verstanden. Eine Brennstoffzelleneinheit wird im folgenden auch kurz als Brennstoffzelle bezeichnet. Sie enthält jeweils eine Membran-Elektroden-Einheit ("MEE"), die zwischen sog. bipolaren Platten, die auch als Separatorplatten bezeichnet werden und zur Gaszufuhr und Stromleitung dienen, angeordnet ist.
- 25 Eine Membran-Elektroden-Einheit besteht aus einer ionenleitenden Membran, die auf beiden Seiten mit katalysatorhaltigen Reaktionsschichten, den Elektroden, versehen ist. Eine der Reaktionsschichten ist als Anode für die Oxidation von Wasserstoff und die zweite Reaktionsschicht als Kathode für die Reduktion von Sauerstoff ausgebildet. Auf diese Katalysatorschichten werden sogenannte Gasverteilersubstrate (engl. "gas diffusion layers", Abkürzung "GDLs") aus Kohlefaservlies, Kohlefaserpapier oder Kohlefasergewebe aufgebracht. Sie ermöglichen einen guten Zugang der Reaktionsgase zu den Elektroden sowie eine gute Ableitung des Zellenstroms. Eine solche Anordnung wird
- 30 im Rahmen der vorliegenden Anmeldung als fünfplagige Membran-Elektroden-Einheit

("5-layer MEE") bezeichnet. Im Gegensatz dazu steht die auf Vorder- und Rückseite mit Katalysator beschichtete ionenleitende Membran die als dreilagige katalysatorbeschichtete Membran oder als "3-layer CCM" (engl. Abkürzung für "catalyst-coated membrane") bezeichnet wird. Sie enthält keine Gasverteilersubstrate. Wird nur eine Seite der ionenleitenden Membran mit Katalysator beschichtet, spricht man von einer zweilagigen katalysatorbeschichteten Membran ("2-layer CCM").

Anode und Kathode enthalten in der Regel Elektrokatalysatoren, die die jeweilige Reaktion (Oxidation von Wasserstoff beziehungsweise Reduktion von Sauerstoff) katalytisch unterstützen. Als katalytisch aktive Komponenten werden bevorzugt die Metalle der Platingruppe des Periodensystems der Elemente eingesetzt. In der Mehrzahl werden sogenannte Trägerkatalysatoren verwendet, bei denen die katalytisch aktiven Platingruppenmetalle in hochdisperser Form auf die Oberfläche eines leitfähigen Trägermaterials aufgebracht wurden. Die mittlere Kristallitgröße der Platingruppenmetalle liegt dabei etwa zwischen 1 und 10 nm. Als Trägermaterialien haben sich feinteilige, leitfähige Ruße bewährt.

Die ionenleitende Membran besteht vorzugsweise aus protonenleitenden Polymermaterialien. Diese Materialien werden im folgenden auch kurz als Ionomere bezeichnet. Bevorzugt wird ein Tetrafluorethylen-Fluorvinylether-Copolymer mit Sulfonsäuregruppen verwendet. Dieses Material wird zum Beispiel unter dem Handelsnamen Nafion[®] von DuPont vertrieben. Es sind jedoch auch andere, insbesondere fluorfreie Ionomermaterialien, wie dotierte sulfonierte Polyetherketone oder dotierte sulfonierte oder sulfinierte Arylketone sowie dotierte Polybenzimidazole einsetzbar. Geeignete ionenleitende Membranen sind von O. Savadogo in "Journal of New Materials for Electrochemical Systems" 1, 47-66 (1998) beschrieben. Für die Verwendung in Brennstoffzellen benötigen diese Membranen im allgemeinen eine Dicke zwischen 10 und 200 µm.

Die vorliegende Erfindung beschreibt katalysatorbeschichtete Membranen (CCMs) und Membran-Elektroden-Einheiten (MEEs) mit integriertem Dichtungsmaterial. Die erfindungsgemäßen Produkte zeichnen sich durch einen vereinfachten, materialsparenden Aufbau aus und sind damit kostengünstiger herstellbar als die nach dem Stand der Technik erhältlichen herkömmlichen Materialien.

Die Abdichtung der Gasräume von Brennstoffzelle gegenüber der Außenluft und gegenüber dem jeweils anderen Reaktivgas ist essentiell für die Sicherheit und für die breite Einführung der Brennstoffzellentechnologie. Der Verwendung von Dichtungs-

materialien sowie deren Integration in das Aufbaukonzept der MEE kommt daher große Bedeutung zu.

Solche Aufbaukonzepte für Membran-Elektroden-Einheiten sind beispielsweise in US 3,134,697 und in EP 700 108 A2 beschrieben. Diese Konzepte sind dadurch gekennzeichnet, daß die Membran einen über die Elektroden hervorstehenden Rand bildet, der beim Abdichten der Zelle zwischen den Zellplatten und, falls nötig, zwischen weiteren Dichtungen eingespannt wird. Membran-Elektroden-Einheiten (MEEs) mit einem solchen überstehenden Membranrand sind bei ihrer Herstellung und bei der Montage jedoch empfindlich für mechanische Beschädigungen der Membran. Beschädigungen der Membran führen leicht zum Ausfall der Zelle, da die Membran die Gasräume der Reaktivgase Wasserstoff und Sauerstoff voneinander abtrennen muss. Desweiteren kommt es bei der Herstellung solcher Produkte zu einem erhöhten Materialeinsatz an ionenleitender Membran, der durch die Fläche des überstehenden Randes bedingt ist. Je nach Aufbau und Konstruktion der MEE werden bis zu 50 % mehr Membranmaterial (bezogen auf die aktive Fläche der Membran) benötigt. So besitzt beispielsweise eine MEE mit einer aktiven Fläche von 50 cm² (d.h. mit Dimensionen von 7,1 x 7,1 cm) und einem umlaufenden überstehenden Rand von 0,9 cm eine Gesamtfläche von 64 cm². Dies entspricht einer zusätzlichen Fläche von 28 % (bezogen auf die aktive Fläche von 50 cm²), die mehr an Membranmaterial benötigt werden. Ionomermembranen sind kompliziert aufgebaute organische Polymere und daher teuer. Bei entsprechenden größeren Membranrändern werden die Materialverluste größer und damit letztendlich das gesamte MEE-Produkt teurer.

Aus der EP 0586 461 B1 ist eine Membran-Elektroden-Einheit bekannt, die integrierte Dichtungsmaterialien enthält. Diese MEE ist fünflagig aufgebaut und setzt sich zusammen aus einer Anode, die aus einem katalysatorbeschichteten Gasverteilersubstrat (GDL) besteht, einer ionenleitenden Membran, sowie einer Kathode, die wiederum aus einem katalysatorbeschichteten Gasverteilersubstrat besteht. Im Gegensatz zur vorliegenden Anmeldung werden keine katalysatorbeschichtete Membranen ("CCMs") zum Aufbau dieser MEE verwendet. Der MEE-Herstellprozess ist wesentlich inflexibler und unterscheidet sich gravierend von dem der vorliegenden Anmeldung. In der bevorzugten Ausführungsform der EP 0586 461 B1 werden zwei Schichten an Dichtungsmaterial benötigt, in einer weiteren Ausführungsform setzt man eine Schicht an Dichtungsmaterial ein, wobei jedoch erhebliche Mengen davon verbraucht werden, denn das Dichtungsmaterial wird aussen auf der obersten Elektrode (d.h. auf dem obersten katalysatorbeschichteten Gasverteilersubstrat) angebracht, um den Verbund der gesamten MEE

herzustellen. Da Anode, Membran und Kathode jeweils eine Kontaktfläche für das Dichtungsmaterial besitzen müssen, kommt es zu einer großen Überlappungszone und damit zu einem erheblichen Verlust an aktiver MEE-Fläche.

5 In der EP 1 037 295 B1 wird die kontinuierliche Herstellung von katalysatorbeschichteten Membranen mit Hilfe des Siebdruckverfahrens beschrieben. Die Katalysatorschichten werden dabei selektiv (d.h. in einem bestimmten Muster) auf die bandförmige Membran gedruckt. Es wird ein Rand erzeugt, der aus Membranfläche besteht, die nicht als aktive Fläche dient. Damit sind die nach diesem Verfahren hergestellten CCMs teuer und mit höheren Materialkosten belastet.

10 Es war daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine katalysatorbeschichtete ionenleitende Membran bereitzustellen, die ein integriertes Dichtungsmaterial enthält sowie kostengünstig und einfach herstellbar ist. Zur kostengünstigen Herstellung soll die ionenleitende Membran ganzflächig auf Vorder- und/oder Rückseite mit Katalysator beschichtet sein und keinen zusätzlichen Membranrand aufweisen. Die katalysatorbeschichtete ionenleitende Membran soll in einem einfachen Prozess zu einer fünfflagigen
15 Membran-Elektroden-Einheit weiterverarbeitet werden können.

Die Aufgabe wird durch die Bereitstellung einer katalysatorbeschichteten Membran gemäß Anspruch 1 gelöst. Bevorzugte Ausführungsformen sind in den nachfolgenden Ansprüchen dargestellt. In weiteren Ansprüchen ist die Herstellung von Membran-
20 Elektroden-Einheiten beschrieben, die diese katalysatorbeschichteten Membranen enthalten.

Kennzeichnend für die erfindungsgemäßen ionenleitenden Membranen (CCMs) ist, dass sie ein Dichtungsmaterial aufweisen, das einseitig im Randbereich der ionenleitenden Membran angebracht ist. Dabei ist die Dicke des Dichtungsmaterials mindestens so
25 groß wie die Dicke der beschichteten ionenleitenden Membran. Die ionenleitende Membran ist ganzflächig auf Vorder- und/oder Rückseite mit Katalysator beschichtet und weist keinen umlaufenden, unbeschichteten Rand auf. Die nachfolgenden Abbildungen sollen die verschiedenen Ausführungsformen der Erfindung näher verdeutlichen.

30 Figur 1 A zeigt eine bevorzugte Ausführungsform der katalysatorbeschichteten Membran, die in diesem Fall aus zwei Lagen besteht ("2-layer CCM"). Dabei ist die ionenleitende Membran (1) auf einer Seite ganzflächig (d.h. ohne Rand) mit einer Katalysa-

torschicht (3) versehen. Ein flächig ausgeformte Dichtungsmaterial (4) ist auf der gegenüberliegenden, unbeschichteten Seite der Membran angebracht.

Figur 1 B zeigt das zweilagige Gebilde mit Dichtungsmaterial (4) im zusammengefügtten Zustand.

- 5 **Figur 1 C** zeigt eine daraus hergestellte fünfflagige Membran-Elektroden-Einheit im "semi-coextensiven" Design, die durch Vereinigen eines katalysatorbeschichteten Gasverteilersubstrates (5) auf der Vorderseite und eines katalysatorfreien Gasverteilersubstrates (6) auf der Rückseite mit der zweilagigen katalysatorbeschichteten Membran erhältlich ist. Die ionenleitenden Membran (1) und Gasverteilersubstrat (5) besitzen
10 unterschiedliche Abmessungen. Das Dichtungsmaterial (4) ist in die Membran-Elektroden-Einheit integriert und verbindet jeweils die Innenseiten (d.h. die der Membran zugewandten Seiten) der Gasverteilersubstrate (5) und (6).

- Figur 2 A** zeigt eine weitere bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung. Die hier verwendete katalysatorbeschichtete Membran besteht aus drei Lagen ("3-layer
15 CCM"). Die ionenleitende Membran (1) ist auf der Vorderseite mit Katalysatorschicht (2) und auf der Rückseite mit Katalysatorschicht (3) versehen. Beide Katalysatorschichten sind ganzflächig auf der Membran aufgebracht, d.h. es gibt keinen unbeschichteten Membranrand.

- Figur 2 B** zeigt das dreilagige Gebilde mit Dichtungsmaterial (4) im zusammengefügtten Zustand.
20

- Figur 2 C** zeigt eine daraus hergestellte fünfflagige Membran-Elektroden-Einheit, die durch Vereinigen eines katalysatorbeschichteten Gasverteilersubstrates (5) auf der Vorderseite und eines katalysatorfreien Gasverteilersubstrates (6) auf der Rückseite mit der dreilagigen katalysatorbeschichteten Membran ("3-layer CCM") erhalten wird. Auch
25 hier ist das Dichtungsmaterial (4) in die Membran-Elektroden-Einheit integriert und verbindet jeweils die Innenseiten (d.h. die der Membran zugewandten Seiten) der Gasverteilersubstrate (5) und (6).

- Die katalysatorbeschichteten ionenleitenden Membranen sind in einem kostengünstigen Verfahren herstellbar, da eine vollflächige Beschichtung der Membranoberfläche durchgeführt werden kann. CCMs mit unterschiedlichen Formaten und Mustern können durch
30 einfaches Ausschneiden oder Stanzen aus einer vollflächig beschichteten Membran erhalten werden. Bei der Membran-Beschichtung mittels Siebdruck benötigt man keine aufwendig hergestellten Siebe; Dimensionsprobleme treten nicht auf. Es kommt zu ei-

ner erheblichen Einsparung an teurem Membranmaterial, da ein Membranrand nicht auftritt. Desweiteren wird auch das Dichtungsmaterial kostensparend eingesetzt und nur an den Innenseiten der Gasverteilersubstrate zur Kontaktierung verwendet. Die katalysatorbeschichteten ionenleitenden Membranen können in einem einfachen Prozess (z.B. durch Aufeinanderlegen im Brennstoffzellenstack, durch Verkleben, Verpressen oder durch Laminieren) zu fünfseitigen Membran-Elektroden-Einheiten weiterverarbeitet werden. Gegebenenfalls kann der gesamte Prozess im kontinuierlichen Modus durchgeführt werden

Es hat sich gezeigt, dass es vorteilhaft ist, wenn das Dichtungsmaterial flächig ausgeformt ist und auf der Membran in einem Randbereich einer bestimmten Minimalbreite angebracht ist. Es ist günstig, wenn das Dichtungsmaterial die ionenleitende Membran am Rand in einer Breite von mindestens 1 mm überlappt.

Weiterhin ist es vorteilhaft, wenn die Dicke des Dichtungsmaterials (d_D) mindestens so groß ist wie die gesamte Schichtdicke der beschichteten ionenleitenden Membran (d_{CCM}). Dadurch wird ein gasdichter, fester und dauerhafter Verbund der Komponenten erzielt. Wird beispielsweise eine Membran aus Nafion 112 ® (DuPont) verwendet, die eine Dicke von 50 micron aufweist und werden Katalysatorschichten mit insgesamt z.B. 15 micron Dicke aufgebracht, so beträgt die Schichtdicke der beschichteten ionenleitenden Membran (d_{CCM}) insgesamt 65 micron. Damit sollte die Dicke des Dichtungsmaterials (d_D) ebenfalls mindestens 65 micron betragen. Geringere Dicken des Dichtungsmaterials führen zu einer Schädigung der Katalysatorschichten, zu hohe Schichtdicken (d.h. Dicken, die 50% über der Gesamtdicke der CCM liegen) führen neben einem unnötigen Materialverbrauch zu Dimensionsproblemen.

Als Dichtungsmaterial können Polymere eingesetzt werden, die unter den Arbeitsbedingungen der Brennstoffzelle keine Substanzen absondern, die geeignet wären, die Elektrokatalyse an den zu stören oder die Funktion der Brennstoffzelle auf andere Weise zu stören. Die Polymere müssen in der Lage sein, die Gasverteilerstrukturen und aktiven Katalysatorschichten gasdicht zu kontaktieren. Ein weiteres wichtiges Merkmal dieser Polymere ist die Fähigkeit mit der Polymerelektrolytmembran eine haftende, stoffschlüssige Verbindung einzugehen. Mögliche Dichtungsmaterialien sind thermoplastische Polymere und/oder Copolymere der Klassen Polyethylen, Polypropylen, Polyamide, Polyurethane, Polyester, Elastomere wie zum Beispiel Silikonkautschuk, EPDM sowie Duroplaste wie zum Beispiel Epoxidharze und Cyanacrylate.

- Zur Applikation des Dichtungsmaterials kann das Polymer in Form einer vorgeschrittenen flächigen Folie oder als Flüssigkeit bzw. Formmasse eingesetzt werden. Beim Einsatz einer vorgeschrittenen Folie zur Herstellung kann die ionenleitende Membran mit einem entsprechend vorgeschrittenen Rahmen aus Dichtungsmaterial in eine Presse eingelegt werden. Der Rahmen wird so geschnitten, daß er mit seinem inneren Ausschnitt der Dimension der gewünschten aktiven Fläche der MEE entspricht. Das Dichtungsmaterial wird dann unter Anwendung von Hitze und Druck appliziert. Zur Durchführung dieses Vorganges können beheizbare hydraulische Pressen, Kalander, Walzwerke, Walzpressen oder andere Laminiervorrichtungen verwendet werden, die gegebenenfalls auch kontinuierlich betrieben werden können. Der Pressdruck wird in der vorliegenden Anmeldung als Flächenpressung angegeben. Die angewendeten Werte für die Flächenpressung (die bezogen wird auf die Fensterfläche des Dichtungsmaterials) liegen dabei im Bereich von 50 bis 300 N/cm². Die Temperaturen liegen im Bereich von 20 bis 200°C. Die Pressdauer liegt vorzugsweise im Bereich von 1 bis 10 Minuten.
- 15 Die nachfolgende Weiterverarbeitung der katalysatorbeschichteten Membranen zu Membran-Elektroden-Einheiten kann mit den gleichen Vorrichtungen erfolgen. Es werden hierzu Werte für die Flächenpressung (bezogen auf die Gesamtfläche des größeren Gasverteilersubstrates) angewendet, die vorzugsweise im Bereich von 50 bis 200 N/cm² liegen.
- 20 Es ist jedoch auch möglich, die katalysatorbeschichtete Membran, das Dichtungsmaterial und die benötigten Gasverteilersubstrate in einem mehrlagigen Gebilde zusammenzufügen und die fünfteilige Membran-Elektroden-Einheit in einem Schritt (d.h. einstufig) herzustellen. Die Werte für die Flächenpressung werden dabei aus den oben angegebenen Bereichen ausgewählt.
- 25 Die fünfteiligen Membran-Elektroden-Einheiten können dabei sowohl im "coextensiven" als auch im "semicoextensiven" Design ausgeführt werden. "Coextensiv" bedeutet dabei, dass die GDLs die ionenleitende Membran vollflächig bedecken, "semicoextensiv" bedeutet, daß ionenleitende Membran und GDLs unterschiedliche Abmessungen besitzen.
- 30 Die Gasverteilersubstrate (GDLs) können aus porösen, elektrisch leitfähigen Materialien, wie beispielsweise Kohlefasergewebe, Kohlefaservliese oder Kohlefaserpapiere, bestehen. Sie können bei Bedarf hydrophobiert sein und/oder eine zusätzliche Ausgleichsschicht ("Microlayer") besitzen, die auf der Seite angebracht ist, die in Kontakt

zur ionenleitenden Membran steht. Desweiteren können sie mit einer Katalysatorschicht versehen sein. Solche Gasverteilersubstrate sind inzwischen kommerziell erhältlich.

- Die katalysatorbeschichteten ionenleitenden Membranen (CCMs) und die daraus hergestellten Membran-Elektroden-Einheiten finden Verwendung in PEM-Brennstoffzellen, Direkt-Methanol-Brennstoffzellen (DMFC), Elektrolyseuren und anderen elektrochemischen Vorrichtungen.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher verdeutlichen.

Beispiel 1:

- 10 a) Herstellung einer dreilagigen CCM mit integriertem Dichtungsmaterial

Eine dreilagige, vollflächig katalysatorbeschichtete Membran (CCM Typ 12D für Wasserstoff/Luft-Betrieb; Fa. Umicore AG & Co KG, Hanau) wird als Ausgangsmaterial verwendet. Die Pt-Beladung der CCM beträgt 0,2 mg Pt/cm² auf der Anodenseite sowie 0,4 mgPt/cm² auf der Kathodenseite (d.h. Gesamtbeladung 0,6 mg Pt/cm²). Die Abmessungen betragen 72 x 72 mm, die Schichtdicke der Membran ist 25 micron, die Schichtdicke der Katalysatorschichten beträgt insgesamt 22 micron. Ein Dichtungsrand aus Polyamid (Typ Vestamelt 3261, Fa. Degussa, Düsseldorf) mit einer Dicke von 50 micron, Fensterinnengröße von 68 x 68 mm und Aussenmass von 100 x 100 mm wird mittig zentriert auf der CCM angebracht, und zwischen zwei PTFE-Platten in einer Heisspresse verpresst: Die Heisspresse wird so eingestellt, dass sie eine Flächenpressung von 250 N/cm² bezogen auf die Fläche des Dichtungsrandes ausübt. Die Temperatur liegt bei 160°C, die Pressdauer bei 2 min). Nach langsamem Abkühlen wird das Gebilde aus der Presse genommen.

- b) Herstellung einer fünfflagigen MEE (semi-coextensives Design)

- 25 Die dreilagige CCM mit einseitig angebrachtem Dichtungsrand wird mittig zwischen zwei Gasverteilersubstrate (Typ 30 BC, Fa. SGL-Carbon, Meitingen) mit den Abmessungen von 72 x 72 mm (Anode) und 76 x 76 mm (Kathode) positioniert. Anschließend verpresst man das Gebilde in einer Heisspresse bei 135°C für 3 Minuten, wobei die Heisspresse so eingestellt wird, dass eine Flächenpressung von 100 N/cm² bezogen auf die Fläche des größeren Gasverteilersubstrates ausgeübt wird. Nach langsamem Ab-
- 30

kühlen erhält man eine fünfflagige MEE, die sich durch einen festen Verbund der Einzelkomponenten auszeichnet.

c) Elektrochemische Messung

- 5 Die fünfflagige MEE wird in eine Einzelzelle eines PEM-Brennstoffzellenteststandes eingebaut und unter Wasserstoff/Luft-Bedingungen (Druck 1 bar, Temperatur 70°C) geprüft. Man erhält eine Zellspannung von 715 mV bei einer Stromdichte von 600 mA/cm². Dies entspricht einer guten Leistungsdichte von 0,43 W/cm².

Beispiel 2

- 10 a) Herstellung der zweilagigen CCM mit integriertem Dichtungsmaterial

Eine 50 micron dicke Ionomermembran wird mit Hilfe des Siebdruckverfahrens kontinuierlich mit einer Katalysatorschicht beschichtet. Es wird eine Kathodenschicht mit einer Pt-Beladung von 0,4 mg Pt/cm² und einer Schichtdicke von 15 micron aufgebracht. Nach dem Trocknen wird aus diesem Gebilde eine aktive Fläche von 72 x 72
15 mm herausgestanzt. Ein Polyamid-Dichtungsrand (vgl. Beispiel 1; Fenstergröße 68 x 68 mm; Schichtdicke 75 micron; Aussenabmessungen 100 x 100 mm) wird mittig zentriert auf die unbeschichtete Membranseite gelegt und das ganze Gebilde zwischen zwei PTFE-Platten in einer Heisspresse verpresst. Die Flächenpressung beträgt 250 N/cm² bezogen auf die Gesamtfläche des Dichtungsrandes, die Temperatur liegt bei 160°C, die
20 Pressdauer bei 2 min). Nach langsamem Abkühlen wird die zweilagige CCM aus der Presse genommen.

b) Herstellung einer fünfflagigen MEE

- Ein großes Gasverteilersubstrat für die Anode (Typ 30 BC, Fa. SGL-Carbon, Meitingen) wird vollflächig mit einer Katalysatorschicht versehen (Pt-Beladung 0,2 mg/cm²).
25 Nach dem Trocknen wird ein kleineres Substrat mit den Dimensionen 76 x 76 mm ausgestanzt. Als Gasverteilersubstrat für die Kathode dient ein unbeschichtetes GDL mit den Abmessungen von 76 x 76 mm. Man stapelt Anodengasverteilersubstrat, zweilagige CCM und Kathodengasverteilersubstrat übereinander, so dass die aktive Fläche mittig zentriert ist und die Anodenkatalysatorschicht in Kontakt mit der unbeschichteten
30 Membranseite kommt. Anschließend verpresst man das Gebilde in einer Heisspresse bei 135°C für 3 Minuten. Die Flächenpressung (bezogen auf die Fläche des Gasverteiler-

substrates) beträgt 100 N/cm^2 . Nach langsamem Abkühlen erhält man eine fünfplagige MEE, die sich durch einen festen Verbund der Einzelkomponenten auszeichnet.

c)) Elektrochemische Messung

- 5 Die fünfplagige MEE wird in eine Einzelzelle eines PEM-Brennstoffzellenteststandes eingebaut und unter Wasserstoff/Luft-Bedingungen (Druck 1 bar, Temperatur 70°C) geprüft. Man erhält eine Zellspannung von 705 mV bei eine Stromdichte von 600 mA/cm^2 . Dies entspricht einer guten Leistungsdichte von $0,42 \text{ W/cm}^2$.

Patentansprüche

1. Katalysatorbeschichtete ionenleitende Membran für elektrochemische Vorrichtungen, enthaltend eine Membran mit Vorder- und Rückseite (1), mindestens eine Katalysatorschicht (3) sowie ein Dichtungsmaterial (4), wobei das Dichtungsmaterial (4) im Randbereich der ionenleitenden Membran (1) angebracht ist.
5
2. Katalysatorbeschichtete ionenleitende Membran nach Anspruch 1, wobei die Dicke des Dichtungsmaterials (4) (d_D) mindestens der Dicke der katalysatorbeschichteten ionenleitenden Membran (d_{CCM}) entspricht.
3. Katalysatorbeschichtete ionenleitende Membran nach Anspruch 1, wobei das
10 Dichtungsmaterial (4) die ionenleitende Membran (1) in einem Randbereich von mindestens 1 mm auf einer Seite umlaufend kontaktiert.
4. Katalysatorbeschichtete ionenleitende Membran nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die mindestens eine Katalysatorschicht edelmetallhaltige Katalysatoren enthält und vollflächig auf der ionenleitenden Membran aufgebracht ist.
- 15 5. Katalysatorbeschichtete ionenleitende Membran nach einem der Ansprüche 1 bis 4, enthaltend sowohl eine Katalysatorschicht auf der Vorderseite (2) als auch eine Katalysatorschicht auf der Rückseite (3) der ionenleitenden Membran.
6. Katalysatorbeschichtete ionenleitende Membran nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei das Dichtungsmaterial thermoplastische Polymere und/oder Copolymere
20 aus der Gruppe der Polyethylene, Polypropylene, Polytetrafluorethylene, PVDF, Polyester, Polyamide, Polyamidelastomere, Polyimide und Polyurethane, Elastomere aus der Gruppe der Silicone, Silikonelastomere, EPDM, Fluor-Elastomere, Perfluoro-Elastomere, Chloropren-Elastomere, Fluorsilikon-Elastomere und/oder duroplastische Polymere aus der Gruppe der Epoxidharze, Phenolharze und Cy-
25 nacrylate enthält.
7. Katalysatorbeschichtete ionenleitende Membran nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die ionenleitende Membran organische Polymere, wie beispielsweise protonenleitende perfluorierte polymeren Sulfonsäureverbindungen, dotierte Polybenzimidazole, Polyetherketone, Polysulfone und/oder ionenleitende kerami-
30 schen Materialien enthält.

8. Membran-Elektroden-Einheit für elektrochemische Vorrichtungen, enthaltend eine ionenleitende Membran mit Vorder- und Rückseite (1), eine erste Katalysatorschicht auf der Vorderseite (2), eine zweite Katalysatorschicht auf der Rückseite (3), ein erstes Gasverteilersubstrat (5) auf der Vorderseite, ein zweites Gasverteilersubstrat auf der Rückseite (6) sowie ein Dichtungsmaterial (4), wobei das Dichtungsmaterial (4) im Randbereich jeweils die Innenseiten der Gasverteilersubstrate (5) und (6) kontaktiert.
9. Membran-Elektroden-Einheit nach Anspruch 8, wobei das Dichtungsmaterial im Randbereich die Innenseiten der Gasverteilersubstrate (5) und (6) bis zu einer Breite von mindestens 1 mm umlaufend kontaktiert.
10. Membran-Elektroden-Einheit nach Anspruch 8 oder 9, wobei die Gasverteilersubstrate (5) und (6) aus porösen, elektrisch leitfähigen Materialien, wie beispielsweise Kohlefasergewebe, Kohlefaservliese oder Kohlefaserpapiere, bestehen.
11. Verfahren zur Herstellung einer katalysatorbeschichteten ionenleitenden Membran mit integriertem Dichtungsmaterial, umfassend
- das Bereitstellen einer ionenleitenden Membran (1) mit mindestens einer ganzflächig aufgetragenen Katalysatorschicht und
 - das Anbringen des Dichtungsmaterials (4) im Randbereich der ionenleitenden Membran (1) auf einer Seite mit Hilfe von erhöhtem Druck und/oder erhöhter Temperatur.
12. Verfahren zur Herstellung einer Membran-Elektroden-Einheit mit integriertem Dichtungsmaterial, umfassend
- das Bereitstellen einer katalysatorbeschichteten ionenleitenden Membran mit Dichtungsmaterial gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, und
 - das Anbringen der Gasverteilersubstrate (5) und (6) auf Vorder- und Rückseite der katalysatorbeschichteten ionenleitenden Membran mit Hilfe von erhöhtem Druck und/oder erhöhter Temperatur.

13. Verfahren zur Herstellung einer Membran-Elektroden-Einheit mit integriertem Dichtungsmaterial, umfassend
- das Bereitstellen einer ionenleitenden Membran (1) mit mindestens einer ganzflächig aufgetragenen Katalysatorschicht,
 - 5 - das Positionieren des Dichtungsmaterials (4) auf einer Seite im Randbereich der ionenleitenden Membran (1),
 - das Positionieren der Gasverteilersubstrate (5) und (6) auf Vorder- und Rückseite der katalysatorbeschichteten ionenleitenden Membran
 - das Verbinden des Gebildes bei erhöhtem Druck und/oder Temperatur.
- 10 14. Verfahren nach Anspruch 11, wobei der Druck (angegeben als Flächenpressung bezogen auf die Rahmenfläche des Dichtungsmaterials) im Bereich von 50 bis 300 N/cm² liegt und der Temperaturbereich 20 bis 200°C beträgt
- 15 15. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 oder 13, wobei der Druck (angegeben als Flächenpressung bezogen auf die Fläche des Gasverteilersubstrates) im Bereich von 50 bis 200 N/cm² liegt und der Temperaturbereich 20 bis 200°C beträgt.
16. Verwendung der katalysatorbeschichteten ionenleitenden Membranen nach einem der Ansprüche 1 bis 7 zur Herstellung von Membran-Elektroden-Einheiten für elektrochemische Vorrichtungen, insbesondere für Brennstoffzellen.
- 20 17. Verwendung der Membran-Elektroden-Einheiten nach einem der Ansprüche 8 bis 10 für elektrochemische Vorrichtungen, insbesondere für Brennstoffzellen.

EPO - Munich
22
20. Sep. 2003**Zusammenfassung**

Die Erfindung betrifft eine katalysatorbeschichtete ionenleitende Membran sowie eine Membran-Elektroden-Einheit (MEE) für elektrochemische Vorrichtungen, insbesondere für Brennstoffzellen. Die katalysatorbeschichtete ionenleitenden Membran ist mit einem

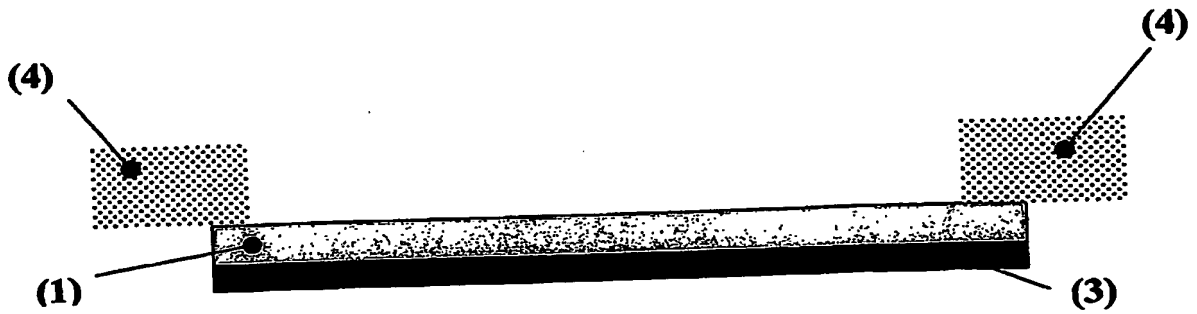
5 Dichtungsmaterial versehen, welches im Randbereich auf einer Seite der Membran angebracht ist und dabei eine Dicke besitzt, die mindestens der Gesamtdicke der katalysatorbeschichteten Membran entspricht.

Die katalysatorbeschichteten ionenleitenden Membranen und die daraus hergestellten Membran-Elektroden-Einheiten können aufgrund des einfachen, materialsparenden

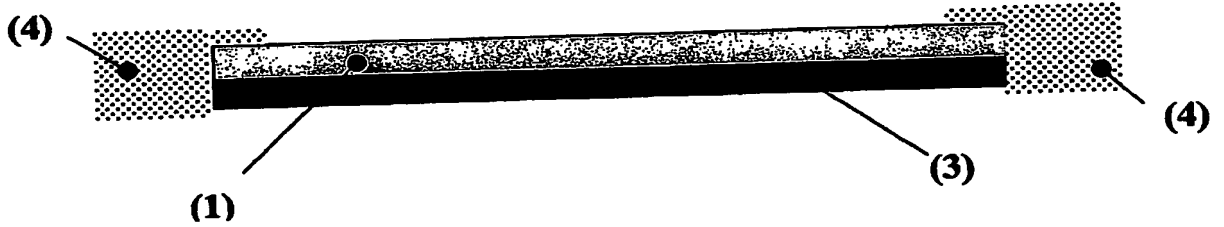
10 Aufbaus kostengünstig hergestellt werden.

Sie finden Verwendung in PEM-Brennstoffzellen, Direkt-Methanol-Brennstoffzellen (DMFC), Elektrolyseuren und anderen elektrochemischen Vorrichtungen.

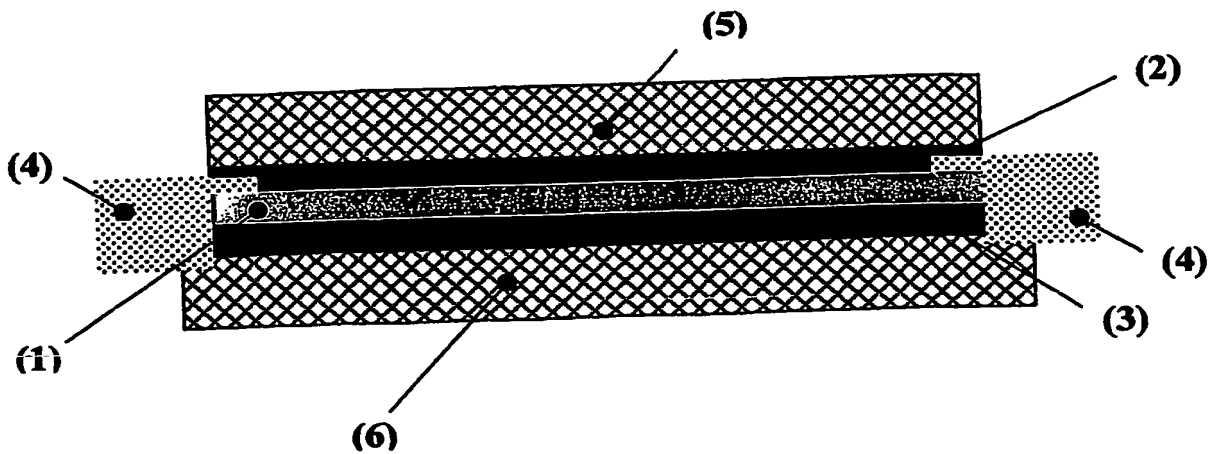
Figur 1 A



Figur 1 B



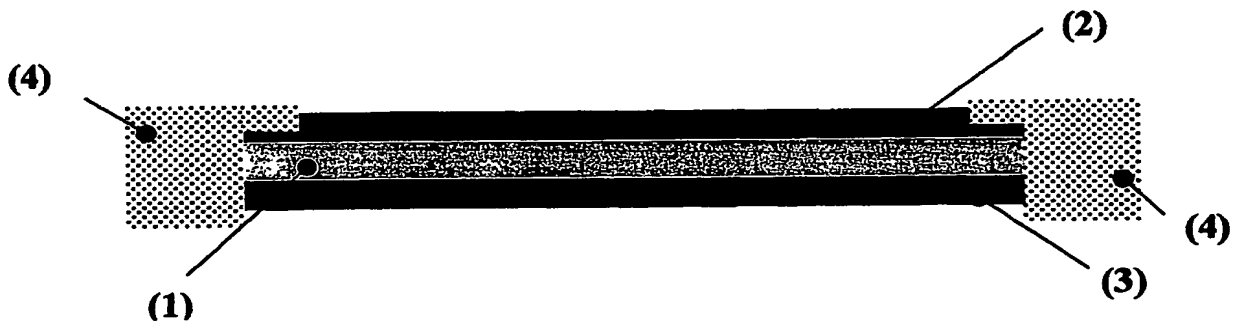
Figur 1 C



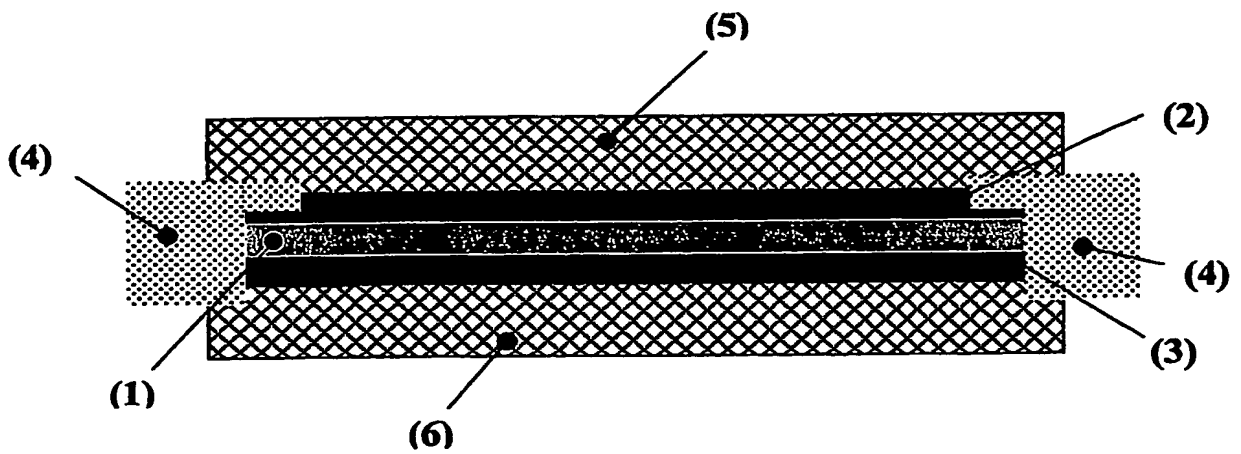
Figur 2 A



Figur 2 B



Figur 2 C



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.